

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-501556

(P2002-501556A)

(43) 公表日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00	
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 V
	5 4 1		5 4 1 K

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平10-535612
(86) (22) 出願日 平成10年2月12日 (1998.2.12)
(85) 翻訳文提出日 平成11年8月13日 (1999.8.13)
(86) 国際出願番号 PCT/NL 98/00089
(87) 国際公開番号 WO 98/36325
(87) 国際公開日 平成10年8月20日 (1998.8.20)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71) 出願人 ディーエスエム エヌ. ブイ.
オランダ国, 6411 テーイー ヘーレン, ヘット オーパールン 1
(71) 出願人 ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2-11-24 ジェイエスアール ビルディング
(71) 出願人 日本特殊コーティング株式会社
東京都中央区築地2-11-24
(72) 発明者 高瀬 英明
茨城県つくば市梅園2-15-2-501
(72) 発明者 古田 良治
茨城県土浦市川口2-13-28-408
(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

(A) (a) ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールから成る群から好ましくは選ばれる少なくとも一つのポリオール化合物、(b) ポリイソシアネート化合物、及び(c) ヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレート化合物の反応により得られるウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー; (B) (メタ) アクリロイルホスフェート; (C) 多官能性 (メタ) アクリレート化合物; 及び(D) 光重合開始剤を含むところの光硬化性樹脂組成物。該組成物は迅速な硬化速度を示し、かつ該組成物から得られた硬化された生成物は、高温多湿条件下における優れた接着性及び金属腐食性を示す。

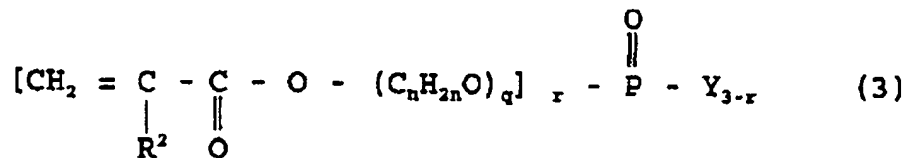
Best Available Copy

【特許請求の範囲】

1.
 - A) ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、
 - B) (メタ) アクリロイルホスフェート、
 - C) 多官能性 (メタ) アクリレート化合物、及びD) 光重合開始剤
 を含む光ディスク用接着剤として有用な光硬化性樹脂組成物。
2. 硬化された組成物が、25℃において約1.50～約1.60の屈折率を有するところの請求項1記載の組成物。
3. 硬化された組成物が、90%以上の光透過率を有するところの請求項1記載の組成物。
4. 該組成物の50 μ mの厚さの層が、約2～約50mJ/cm²の線量でUV光にさらされると実質的に硬化されるところの請求項1記載の組成物。
5. 硬化された組成物が、約10～約500℃のガラス転移温度を有するところの請求項1記載の組成物。
6. 硬化された組成物が、約30～約120℃のガラス転移温度を有するところの請求項1記載の組成物。
7. 組成物が、25℃において約100～2,000mPa.sの範囲の粘度を有するところの請求項1記載の組成物。
8. 硬化された組成物が、高温多湿にさらされるとき、50より大きい残存区画の接着性試験値を有するところの請求項1記載の組成物。
9. (メタ) アクリロイルホスフェートが、2～3個の

(メタ) アクリロイル基を含むところの請求項1記載の組成物。

10. (メタ) アクリロイルホスフェートが、次式(3)



(ここで、

R^2 は水素原子又はメチル基であり、

Y は一価の有機基を表し、

q は1~10の整数であり、

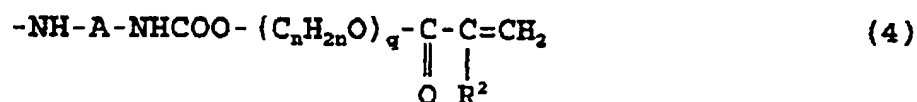
n は1~10の整数であり、かつ

r は1~3の整数である)

により表されるところの請求項1記載の組成物。

11. Yが、少なくとも一つのウレタン結合及び末端(メタ)アクリロイル基を含む一価の有機基を表すところの請求項10記載の組成物。

12. Yが、式(4)



(ここで、Aは、ジイソシアネート化合物から2個のNCO基を除いた残基を表す)

により表されるところの請求項10記載の組成物。

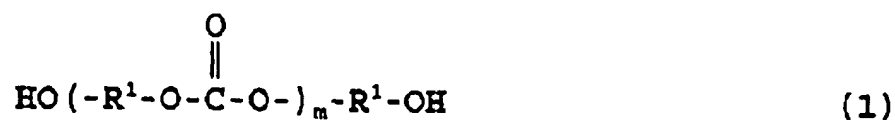
13. Aがトルエンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの残基であるところの請求項12記載

載の組成物。

14. rが1又は2であるところの請求項13記載の組成物。

15. ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、ポリエステル又はポリカーボネート骨格を有するところの請求項1記載の組成物。

16. ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、式(1)



(ここで、各 R^1 は夫々独立して、2~20個の炭素原子を持つアルキレン基、又は(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール若しくは(ポリ)テトラメチレングリコールからの残基を表し、かつmは1~30の整数である)

により表されるポリカーボネートポリオールから誘導されるところの請求項1記載の組成物。

17. ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート又は2-ヒドロキシブチルアクリレートから誘導されるところの請求項1記載の組成物。

18. ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、
a) ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリ

オールから選ばれる少なくとも一つのポリオール、

b) ポリイソシアネート化合物、及び

c) (メタ)アクリレート化合物

のウレタン反応により得られるところの請求項1記載の組成物。

19.

A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、

B) (メタ)アクリロイルホスフェート、及び

C) 多官能性(メタ)アクリレート化合物

を含む硬化された接着剤組成物を含むところの光ディスク。

20.

A) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、

B) 50未満の酸価を有する(メタ)アクリロイルホスフェート、及び

C) 多官能性(メタ)アクリレート化合物

を含むところの光硬化性接着剤。

【発明の詳細な説明】

光硬化性樹脂組成物発明の分野

本発明は、光硬化性樹脂組成物に関し、そしてより詳しくは、光ディスク製造用接着剤として有用な光硬化性樹脂組成物に関する。

発明の背景

近年、高密度記録媒体の開発は、情報、例えば、文字、音声、画像等の質の進歩により達成された、高容量記録媒体の需要に応じで続けられている。デジタル汎用ディスク(DVD)と呼ばれる光ディスクは、光ディスクの一つのタイプである。たとえ、これらのディスクが寸法において殆ど同じだとしても、DVDはCD(コンパクトディスク)より多量の情報を記録することができる。現在、DVDは、スパッタリング技術を使用して金属を析出することにより少なくとも一つのプラスチックディスク上に記録層を形成することを含むところの、いわゆるボンディング法により主に製造される。該ディスクは次いで接着剤と一緒に積層されて、多層DVDを形成する。

熱溶融タイプ又は熱硬化タイプ接着剤がこの方法において慣用的に使用されている。しかし、これらの接着剤は、光ディスクを製造するために要求される時間の長さの問題を示している。これらの接着剤は、十分な接着特性を得るために長い作業時間を必要とするばかりでなく、高温多湿条件下において減じられた接着性を経験する。何故ならば、これらの接着剤は、そのような条件下において容易に軟化されかつ溶融されるからである。結果として、慣用の接着剤により接着されたDVDディスクは、光ディスクが、製造後に許容しがたい高温多湿条件下に保持されるとき、ズレる傾向を有する。

これらの問題を克服するために、主成分としてウレタンアクリレートを含む紫外放射(UV)硬化型接着剤が、近年、提案されている(例えば、特開昭61-142545(1986)号公報、特開平6-89462(1994)号公報)。しかし、他の慣用の接着剤に大いに類似するこれらの近年提案された接着剤は、十分でない光硬化性及び接着性

を提供する。

加えて、これらのUV接着剤の使用は、湿気作用のために記録層に使用される金属の腐蝕をもたらした。

本発明の目的は、優れた硬化性を持ち、高温多湿条件下において優れた接着性を示し、かつ金属腐蝕がないところの硬化された生成物を製造する光硬化性樹脂組成物を提供することである。

発明の要約

慣用の技術におけるこれらの問題を解決するための広範囲な検討の結果として、本発明は、これらの問題が、(A)ウレタン結合を経て(メタ)アクリレート末端基に結合されたポリマー骨格を含むオリゴマー(以下、

ウレタン(メタ)アクリレート(A)と言う)、

(B)少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含むホスフェート(以下、(メタ)アクリロイルホスフェート(B)と言う)、

(C)多官能性(メタ)アクリレート化合物、及び

(D)光重合開始剤

を含むところの特定の光硬化性樹脂組成物により解決され得ることを見出した。

発明の詳細な説明

本発明の光硬化性樹脂組成物は今、より詳細に説明されるであろう。

ウレタン(メタ)アクリレート

成分(A)のウレタン(メタ)アクリレートは、ポリマー骨格、ウレタン結合及び(メタ)アクリレート末端基を含んでいる。ウレタン結合を含むこのオリゴマーは好ましくは、(a)ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールから成る群から選ばれる少なくとも一つのポリマーポリオール化合物、(b)ポリイソシアネート化合物、及び(c)ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート化合物の縮合により得られる。ヒドロキシル基とイソシアネートとの反応により形成されるウレタン基を経て(メタ)アクリレート末端基に結合されるところのポリオール化合物が、骨格を構成する。

次の化合物が、ポリエステルポリオールの例として挙げられ得る。即ち、多価

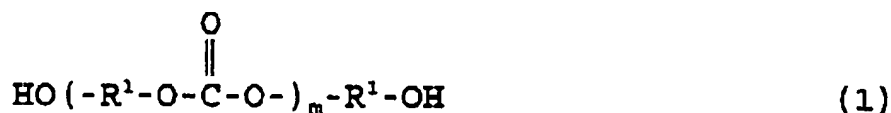
アルコール、例えば、エチレ

ングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール又はトリメチロールプロパンと、二塩基酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸又はセバシン酸との反応により得られるポリエステルポリオール；及び ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等と上記の多価アルコールとの反応により得られるポリエステルポリオールが挙げられる。これらのポリエステルポリオールは、個々に又は二つ若しくはそれ以上を組合せて使用し得る。

これらのポリエステルポリオールの市販の製品として、Kurapol A-1010、1510及び2010、L-1010、2010及び3010、F-1010、2010及び3010、PNA-2000及び2010、P-510、1010、1510、2010、3010及び4010、PMIPA-2000、PKA-A、PKA-A2、MPD/IPA、MPD/TPA、CPM-1000(株式会社クラレ製)；Nipporan 4002、4009、4010、4032、4040、4042、4060、4070、141、143、150、5018、5019、5035(日本ポリウレタン工業株式会社製)；Adeka New Ace F15-20、F7-37、

F18-62、F15-22、F7-68、F7-67、Y4-60、F13-35、F9-30、Y9-10、Y6-22、Y52-13、Y52-51、Y52-21、L4-71、V14-90、YG-108、YG-214、F1212-29、YG-226、Y96-20、YG-240、YT-101、YT-650、YT-651、YT-603、YT-400(旭電化工業株式会社製)；PLACCEL 205、205AL、212、212AL、220、220AL、303、305、308、312、320(ダイセル化学工業株式会社製)；及びTONE 0301、0305及び0310 (Union Carbide Corp. 製) が挙げられる。これらのうち、Kurapol A-1010、1510及び2010、L-1010及び2010、P-1010、1510及び2010、Adeka New Ace YG-108、YG-226、YG-240及びYG-214が特に好ましい。

有用なポリカーボネートポリオールの例は、次式(1)、



(ここで、 R^1 は夫々独立して、通常2~20個、好ましくは4~15個の炭素原子を有するアルキレン基、又は(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール若しくは(ポリ)テトラメチレングリコールからの(二つのヒドロキシル基を除いた)残基を示し、ここで、複数の R^1 は同一であっても異なってもよく、かつ「 m 」は、1~30の整数、好ましくは3~20の整数を示す)

により表されるポリカーボネートポリオールを含む。

R^1 の特定の例として、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びテトラプロピレングリコールからの(二つのヒドロキシル基を除いた後の)残基が挙げられる。ポリカーボネートジオールの市販の製品は、Nipporan 980、981、982、983(日本ポリウレタン工業株式会社製)；PC-8000(PPG Industries, Inc. 製)、PNOC1000、PNOC2000、PMC-100、2000(株式会社クラレ製)；及びPLACCEL CD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL、CD-210T、CD-221T(ダイセル化学工業株式会社製)が挙げられる。これらのうち、PNOC1000、2000、Nipporan 982、983、PLACCEL CD-205HL、CD-210HL及びCD-220HLが特に好ましい。

ポリオール中のヒドロキシル基の平均数は、通常1.8~4、好ましくは2~3であろう。最も好ましくは、ポリオールのヒドロキシル基の数は約2である。

末端基法により測定されたポリオール化合物の数平均分子量は、通常200~20,000の範囲にある(OH数、ポリマーポリオールの官能性を考慮に入れる)。十分な

硬度及び得られた接着剤の取り扱いの容易性を確保するために、300～10,000、とりわけ400～5,000の範囲の分子量が好ましい。

有用なポリイソシアネート化合物の例は、ジイソシアネート化合物、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネートメチルを含む。リシントリイソシアネートは、(有用な) トリイソシアネート化合物の例として挙げられる。有用なポリイソシアネート化合物中、

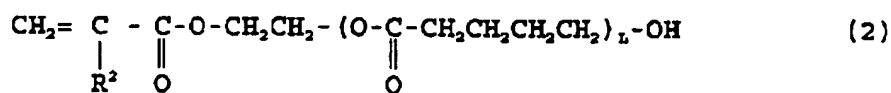
2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネートメチルが、イソシアナト基の反応性、選択性、及び得られたオリゴマーの特性を考慮してとりわけ好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は、個々に又は二つ若しくはそれ以上を組合せて使用し得る。

使用されるポリイソシアネート化合物の比率は、ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアナト基が、上記のポリオール化合物に含まれるヒドロキシル基の1当量のために、通常1～4当量、好ましくは1.1～3当量でなければならない。

ヒドロキシル基含有(メタ) アクリレート化合物の例として、2-ヒドロキシ、エチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニロキシプロピル(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ) アクリレ

ート、2-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルホスフェート（ここで、アルキルは例えばメチル、エチル又はプロピルである）、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アク

リレート、ペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリレート；次式(2)



（ここで、R²は水素原子又はメチル基であり、かつLは、通常1~15、そして好ましくは1~4の整数である）

により示される化合物；及びグリシジル基含有化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル又はグリシジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とから得られる付加反応生成物が挙げられる。これら化合物のうち、2-ヒドロシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロシプロピル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロシブチル（メタ）アクリレートがとりわけ好ましい。

使用されるヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物の量は、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物中のヒドロキシル基が、上記のポリオール化合物に含まれるヒドロキシル基の1当量のために、通常0.1~2当量、好ましくは0.1~1.5当量である。

次の方法(I)~(III)は、ウレタン（メタ）アクリレート(A)を製造するための方法の例として挙げられる。しかし、該方法は、これらに必ずしもこれらに限定され

るものではない。

(I) ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物とを反応させ、そして次いで、ポリオール化合物を反応させる方法。

(II) ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及びヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物を全て一緒に反応させる方法。

(III) ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させ、そして次いで、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させる方法。

これらの方法のうち、方法(I)及び(III)が、目的のオリゴマーを合成する高い可能性と製造の容易性の故により好ましい。

これらの反応における反応温度は、通常10～90℃、そして好ましくは30～80℃である。

反応(I)～(III)は好ましくは、ウレタン化触媒、例えば、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジラウリン酸スズ、トリエチルアミン、1, 4-ジアザ-ビスクロ[2.2.2]オクタン又は1, 4-ジアザ-2-メチルビスクロ[2.2.2]オクタンの存在下に実行される。典型的には、触媒は、全反応物の100重量部のために0.01～1重量部の量で使用される。

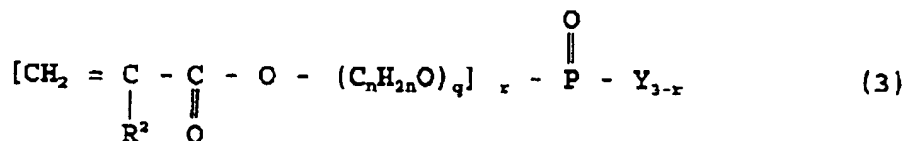
ウレタン（メタ）アクリレート(A)の平均官能性は、好ましくは約1.8～8、より好ましくは4より小さく、そして特に好ましくは約2である。

ウレタン（メタ）アクリレート(A)は典型的には、200～30,000の数平均分子量を有する。400～20,000の範囲、好ましくは600～10,000の範囲の数平均分子量を持つウレタン（メタ）アクリレート(A)が、取り扱いがより容易であり、かつより高い機械的特性を持つ硬化された組成物をもたらすところの光硬化性樹脂組成物を提供することが見出された。、樹脂組成物中に組込まれるべき成分(A)の量は、樹脂組成物の全量の通常1～94重量%であり、そして好ましくは5～80重量%である。優れた接着性を確保するために、10～70重量%の量が特に好ましい。もし、成分(A)の量が余りに少ないなら、十分な接着性が基材に得られることができず、一方、もし、余りに多すぎるのなら、組成物の粘度は、樹脂組成物が容易に加工されることを困難にするように増加する。

(メタ) アクリロイルホスフェート(B)

成分(B)として使用される（メタ）アクリロイルホスフェートは、1モル中に少なくとも1個の、好ましくは1～3個の（メタ）アクリロイル基を持つアクリロ

イルホスフェートである。次式(3)により表される化合物が、

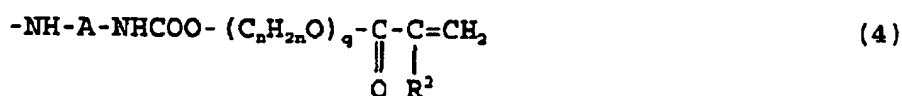


(ここで、 R^2 は上で定義したと同一の意味を有し、 Y は、一価の有機基である)

(メタ) アクリロイルホスフェート(B)の例として挙げられ得る。

通常、もし、存在するなら Y は、約1000以下、好ましくは約500以下の分子量を持つ有機基を表す。基 Y は、独立してアルキル、アリールであり得、かつエーテル、アミン、ヒドロキシル、ウレタン及びエチレン性不飽和基を含み得る。基 Y の適切な例は、(1)少なくとも一つのウレタン結合($-\text{NHCOO}-$)及び末端(メタ)アクリロイル基、(2)式 $-\text{OC}_a\text{H}_{2a+1}$ により表される基(ここで、 a は、通常0~10、好ましくは0~5の整数である)、又は(3)式 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ により表される基を有するところの基であり、ここで、複数の Y は同一であっても異なってもよい。 $「n」$ は、1~10、好ましくは1~5の整数である。 $「q」$ は、1~10、好ましくは1~5の整数である。そして $「r」$ は、1~3、好ましくは2~3の整数である。

Y の好ましい例は、次式(4)



(ここで、 n 、 q 及び R^2 は、上で定義したと同一の意味を有し、そして A は、ジソシアネート化合物から2個の $-\text{NCO}$ 基を除いた残基を示す)

により表される基を含む。

(メタ)アクリロイルホスフェート(B)の例として、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ホスフェート、ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピルオキシ]ホスフェート、ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピルオキシ]ホスフェート、トリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、及び上記の式(3)により表される化合物(ここで、 Y は

、式(4)により表され、Aは、トルエンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの残基であり、かつ「r」は、1又は2である)が挙げられる。式(3)において、R²は好ましくはメチルであり、これに対して、式(4)において、R²は好ましくは水素である。

(メタ) アクリロイルホスフェート(B)は、個々に又は二つ若しくはそれ以上を組合せて使用され得る。

式(4)により表される一価の有機基を含む(メタ) アクリロイルホスフェート(B)は、例えば、一般式(3)の化合物(ここで、リン原子に結合される少なくとも一つのOH基を含む、以下、「(メタ)アクリロイル酸性ホスフェート」と言う)、ジイソシアネート化合物、及びヒドロキシル基含有(メタ) アクリレート化合物を縮合することにより調製され得る。

ここで、成分(A)の説明において例として挙げられた

と同一の化合物、好ましくは2, 4-トリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが、ジイソシアネート化合物として挙げられる。

使用されるジイソシアネート化合物の量は、ジイソシアネート化合物に含まれるイソシアナト基の量が、(メタ) アクリロイル酸性ホスフェートにおいてリン原子に結合されるOH基の1当量のために、通常1~4当量、好ましくは1.1~3当量である。

また、成分(A)の説明において例として挙げられたと同一の化合物、好ましくは2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートが、ここで使用されるヒドロキシル基含有(メタ) アクリレート化合物として挙げられる。

使用されるヒドロキシル基含有(メタ) アクリレート化合物の量は、(メタ) アクリロイル酸性ホスフェートにおけるリン原子に結合されるOH基の1当量のために、通常0.1~3当量、好ましくは0.5~2当量である。

式(4)により表される基を含む(メタ) アクリロイルホスフェート(B)を調製するための方法への特定の限定はない。続く方法(i)~(iii)が典型的な例として挙げられる。

(i)ジイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させ、そして次いで、(メタ)アクリロイル酸性ホスフェートを反応させる方法。

(ii)全ての三つの成分と一緒に反応させる方法。

(iii)(メタ)アクリロイル酸性ホスフェートとジイソシアネート化合物とを反応させ、そして次いで、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法。

これらのうち、方法(i)が好ましい。

方法(i)~(iii)に従う反応において、アミン型ウレタン化触媒、例えば、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン又は1, 4-ジアザ-2-メチルビシクロ[2.2.2]オクタンが、全反応成分の100重量部のために好ましくは0.01~1重量部の量で使用され得る。

反応温度は、通常10~90℃、そして好ましくは30~80℃である。

更に、成分(B)として使用され得るところの市販の製品の例として、Light Ester P-M及びP-2M(Kyoeisha Chemical Co.Ltd.製)、Viscoat 3PA(Osaka Organic Chemical Industry.Ltd.製)、EB-169、EB-170、EB-3603、及びR-DX63182(DaiceI UCB Co.,Ltd.製)、AR-100、MR-100、MR-200及びMR-260(Daihachi Chemical Co.Ltd.製)、及びJAMP-100、JAMP-514及びJPA-514 (Johoku Chemical Co.Ltd.製)が挙げられる。これらのうち、Light Ester P-2M、AR-100、MR-260、JPA-514、及びViscoat 3PAが好ましく、ここで、Viscoat 3PAがとりわけ好ましい。

好ましくは、(メタ)アクリロイルホスフェート(B)は、150~2000、より好ましくは200~1500の分子量を有する。

好ましくは、(メタ)アクリロイルホスフェート(B)は、この化合物を接着剤組成物の他の成分と混合する前に、少量の遊離酸基を有する。化合物(B)の酸価は、好ましくは50より小さく、より好ましくは25より小さく、そして最も好ましくは10より小さい。酸価は、100グラムの(メタ)アクリロイルホスフェート(B)

を中和するのに必要なKOHのミリグラム数を表す。

要求されるより大きい酸価を有する（メタ）アクリロイルホスフェート(B)は、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等と反応されることができて、減じられたリン酸基の量を有し得る。酸基を簡単にエステル化することがまた可能である。酸性ホスフェートと反応するための適切な反応物は、モノイソシアネート、アクリレート基含有イソシアネート化合物、グリシジルアクリレート、ビスフェニルジグリシジルエーテル、プロペンオキシド、シクロヘキセンオキシド、それらの誘導体等を含む。

樹脂組成物中に存在する（メタ）アクリロイルホスフェート(B)の量は、十分な接着性、とりわけ、金属との接着性を提供するために十分でなければならないが、硬化された生成物が、高温多湿条件下において高められた水吸収を経験し、及び／又は減じられた接着性を

示すほど過剰であってはならない。

本発明の樹脂組成物中に組込まれる（メタ）アクリロイルホスフェート(B)の量は、通常0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、そしてとりわけ好ましくは0.5～10重量%である。

多官能性（メタ）アクリレート(C)

成分(C)は、複数の官能基を持ち、かつウレタン及びホスフェート基を持たない多官能性（メタ）アクリレートである。この成分により、例えば、光硬化性樹脂組成物の粘度、硬化速度、及び得られた硬化された生成物の硬度を調節することが可能である。

多官能性（メタ）アクリレート(C)の特定の例として、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ト

リプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコール

ジアクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリトリトール (メタ) アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエチレンオキシエチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエチレンオキシプロピル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAエポキシジ (メタ) アクリレート、及びビスフェノールFエポキシジ (メタ) アクリレートが挙げられる。これらの化合物は、個々に又は二つ又はそれ以上を組合せて使用され得る。

市販の製品がまた、成分(C)として使用され得る。挙げられることができる例は、Yupimer UV SA1002及

びSA2007(三菱化学株式会社製)、Viscoat # 195、# 215、# 230、# 260、# 295、# 300、# 310、# 312、# 360、# 400及び# 700(Osaka Organic Chemical Industry.Ltd.製)、KAYARAD MANDA、DPHA、NPGDA、R-604、DPCA 20、-30、-60、-120、HX-620、D-310及びD-330(日本化薬株式会社製)、Aronix M-210、M-215、M-220、M-270、M-310、M-315、M-325、M-350、M-360、M-400、M-450、M-6100、M-6500、M-7100、M-8030及びM-8530(東亜合成株式会社製

)、3EG-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、TMP-A、PE-4A(Kyoeisha Chemical Co.Ltd. 製)、VR-77、VR-60及びVR-90(昭和分子株式会社製)、及びSR-355 (Sartomer Co.,Ltd.製)を含む。これらのうち、KAYARAD MANDA、R-604、Viscoat # 300、Viscoat # 295、VR-77、VR-90、TMP-A及びPE-3Aが好ましい。

多官能性(メタ)アクリレート(C)の分子量は、通常100~3,000、そして好ましくは200~2,000である。

成分(C)は、硬化された生成物により接合された積層された基板間の空所及び/又はズレを回避するために十分にしっかりとした硬化された生成物を提供するために十分な量で樹脂組成物中に存在しなければならない。一方、組成物中に存在する成分(C)の量は、不十分な接着性を有する硬化された生成物を与えるほど余り多くてはならない。

本発明の組成物中に組込まれる成分(C)の量は、通常5~85重量%、好ましくは10~80重量%、そして特に好ましくは15~70重量%である。

光重合開始剤(D)

慣用の光硬化性樹脂組成物と共に通常使用される光重合開始剤は、特定の制限なしに、本発明において成分(D)として使用され得る。そのような通常使用される光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、Micher'sケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパノン-1、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1及びビス(2,6

ージメトキシベンゾ

イル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドを含む。更に、市販の光重合開始剤(D)の例として次の製品、即ち、Lucirin TPO及びLucirin LR8728(BASF製)、Irgacure 184、970及び369並びにCGI-1700及び1850(Ciba-Geigy製)、Darocur 1116、1173及び4265(Merck Co.製)、Ubecryl P36(UCBCo.製)、並びにKayacure ITX、QTX、DETX及びBMS(日本化薬株式会社製)が挙げられる。これらの光重合開始剤のうち、Lucirin TPO、Irgacure 184及び369、CGI-1850、Kayacure ITX及びDETXが特に好ましい。

これらの光重合開始剤は、個々に又は二つ又はそれ以上を組合せて使用され得る。

本発明の組成物において使用される成分(D)の量は、通常0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%、そして特に好ましくは1~5重量%である。

他の成分

上記成分(A)~(D)に加えて、種々の成分、例えば、光重合促進剤、一官能性(メタ)アクリレート、ビニル化合物及び種々の添加剤が、特定の適用のために必要なものとして本発明の組成物中に組込まれ得る。

次の化合物、即ち、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾエート、4-メチルジメチルアミノベンゾエート、4-エチルジメチルアミノベンゾエート、及び4-イソアミルジメチルアミノベ

ンゾエートが、光重合促進剤の例として挙げられる。これらの光重合促進剤の市販の製品として、Ubecryl P102、103、104及び105(UCBCo.製)、KAYACURE DMBI及びEPA(日本化薬株式会社製)等が挙げられる。光重合促進剤は、通常0~10重量%、そして好ましくは0~5重量%の量で組成物に加えられる。

一官能性アクリレートの例として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、

プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t -ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソ-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソ-デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、

プトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルホリン、2- (メタ) アクリロイル-オキシエチルフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロ-フタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルヘキサヒド

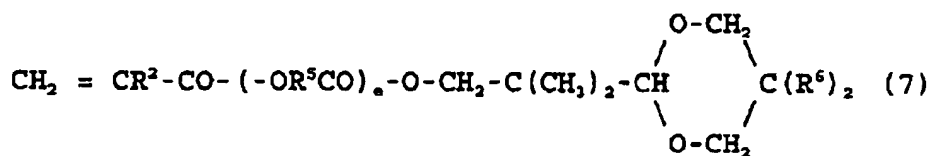
ロフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルスクシネート、アクリロイルモルホリン、次式(5)~(7)



(ここで、 R^2 は、上で定義したと同一の意味を有し、 R^3 は、2~6個の炭素原子を持つアルキレン基であり、 R^4 は、1~25個の炭素原子を持つアルキル又はアリール基であり、好ましくは、1~12個の炭素原子を持つアルキル基で任意的に置換されたフェニル基であり、そしてbは0~12の整数である)、



(ここで、 R^2 は、上で定義したと同一の意味を有し、 R^5 は、2~8個の炭素原子を有するアルキレン基であり、THFは、テトラヒドロフラン基であり、そしてdは、0~8の整数である)、及び



(ここで、 R^2 及び R^5 は、上で定義したと同一の意味を有し、eは、0~8の整数であり、そして R^6 は夫々独立して水素原子、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、又は $-\text{R}^7 - \text{B}$ により表される基(ここで、 R^7 は1~6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、そしてBは、(メタ)アクリロイルオキシ基を示す)で

ある)

により表される化合物が挙げられる。これらのアクリレートは、個々に又は二つ若しくはそれ以上を組合せて使用され得る。

これらのアクリレートの市販の製品として、Aronix M-101、M-102、M-111、M-113、M-114、M-117、M-5300、M-5400、M-5500、M-5600、M110、TO-1317、TO-1301、TO-1249及びTO-1340(東亜合成株式会社製)、KAYARAD TC110S、R629及びR644(日本化薬株式会社製)、LA、STA、IBXA、DMA、Viscoat # 158、# 190、# 192、# 2000、# 2100、# 2150、# 2180及び#3700(Osaka Organic Chemi

cal Industry.Ltd.製)、NK Ester SA、及びA-SA(Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd.製)、Light Acrylate L-A、S-A、BO-A、EC-A、DPM-A(Kyoeisha Chemical Co.Ltd.製)及びFA-511A、FA-512A、FA-513A(日立化成工業株式会社製)、及びAQMO(Kojin Co.Ltd.製)が挙げられる。これらのうち、IBXA、Viscoat # 192、M110、TO-1317、FA-511A、FA-512A、FA-513A及びAQMOが特に好ましい。

N-ビニルカプロラクタノ、及びN-ビニルピロリドンが、好ましいビニル化合物の例として挙げられる。

種々の添加剤として、シランカップリング剤、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定剤、老化防止剤、重合禁止剤、防腐剤、可塑剤等が挙げられる。

シランカップリング剤の例として、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチノレジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メルカプチプロピルトリメトキシシラン、並びに市販の製品、例えば、Saila Ace S310、S311、S320、S321、S330、S510、S520、S530、S610、S620、S710及びS810(チッソ株式会社製)、SH6020、SZ6023、SZ6030、SH6040、SH6062、SH6076及びSZ6083(東レダウコーニングシリコン株式会社製)、並びにKBM403、KBM503、KBM603、KBM602、KBM803及びKBM903(信越シリコン株式会社製)が挙げられる。

酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤、及び市販の製品、例えば、Irganox 1010、1035、1076及び1222(Ciba-Geigy製)等が例として挙げられる。

UV吸収剤として、ベンゾトリアゾール型UV吸収剤等が挙げられ得る。UV吸収剤

の市販の製品として、Tinuvin P、234、320、326、327、328及び213(Ciba-Geigy製)、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350及び400(住友化学工業株式会社製)等が例として挙げられる。

光安定剤として、ヒンダードアミン型光安定剤が挙げられる。光安定剤の市販の製品として、Tinuvin 292、144、622LD(Ciba-Geigy製)、Sanol LS-700、765、292、2626、1114及び744(三共株式会社製)等が例として挙げられる。

老化防止剤の例として、フェノール系老化防止剤、アリルアミン系老化防止剤及びケトンアミン系老化防止剤が挙げられる。老化防止剤の市販の製品は、Antigen W、S、P、3C、6C、RD-G、FR及びAW(住友化学工業株式会社製)を含む。

これらの添加剤は、これらの添加剤の添加が本発明の目的に負に作用しないと言う条件の量で存在し得る。所与の適用の明細に基いて当業者は、使用される所与の添加剤量を容易に決定する。

本発明の組成物は、慣用の方法により上記成分を混合することにより調製され得る。得られた組成物は、25℃において20~20,000mPa.sの粘度を有し得る。加工性及びディスク基板への施与の容易性を確保するために、25℃において、50~10,000mPa.s、好ましくは100

~2,000mPa.sの範囲の粘度がより好ましい。

種々の成分は、得られた硬化された生成物のガラス転移温度が10~150℃、そして好ましくは30~120℃の範囲であるような比率で混合されることが好ましい。もし、ガラス転移温度が余りに低いなら、硬化された生成物は、基板が接着されたときズレ得るほどに柔らかくなり、一方、もし、量が過剰であるなら、十分な接着が得られることができず、そして基板がたわむ。

ここで、ガラス転移温度は、ロスタンジェント ($\tan \delta$) が、動的粘弾性測定装置における10Hzの振動数において最大であるところの温度であると定義される。

本発明の組成物は、紫外光、可視光線、電子線等を使用する照射により、慣用の光硬化性樹脂が硬化されると同一の方法で硬化され得る。例えば、該組成物は基板に施与されて、約50 μ mの厚みを持つフィルムを作ることができ、そして適

切な線量における365nmの主波長を持つ金属ハライドランプからの紫外光で照射することにより実質的に硬化され得る。通常、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ より少ない線量が十分であり、そして該線量は、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ と同じくらい低くてもよい。実際には、 $50\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の間の線量がしばしば使用されて、本発明の組成物を硬化する。

硬化された生成物は、優れた透明性を有することが所望される。例えば、約 $100\mu\text{m}$ の厚みを持つ硬化された生成物は、 $500\sim 600\text{nm}$ の波長において90%以上の

透過度を持たなければならない。もし、透過度が90%より小さいなら、ディスクの外観が損なわれるばかりではなく、レーザー光線により記録層を再生するにおいて問題があり得る。それ故、本発明の組成物が製造されるとき、種々の成分は、この範囲の透過度を与えるための比率において混合されなければならない。

加えて、種々の成分の比率は、 25°C における硬化された生成物の屈折率を $1.50\sim 1.60$ にするように決定されなければならない。もし、屈折率がこの範囲外なら、レーザー光線による記録層の再生にエラーが生じ得る。

本発明の組成物の硬化された生成物は、プラスチック、例えば、ポリカーボネート(PC)又はポリメチルメタクリレート(PMMA)、金属、例えば、アルミニウム又は金、及び無機化合物、例えば、ガラス等から作られた基板に対して高い接着性を示す。接着は、広い温度範囲(例えば $0\sim 60^\circ\text{C}$)において優れており、かつ高温多湿条件下において安定しており、これは、該組成物の優れた耐久性を示している。本発明の組成物が慣用の接着剤と同じくらい高い水吸収を体験するときでさえ、隣接する金属基板により示される腐蝕は僅かか又は全くない。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、典型的には約70より大きい、好ましくは $75\sim 100$ の残存区画の接着性試験値を与える。とりわけ、本発明の光硬化性樹脂組成物は、PC基板において試験されるとき、少なくとも

約90、好ましくは $95\sim 100$ の残存区画を与え、アルミニウムをスパッタリングしたPC基板において試験されるとき、約70より大きい、好ましくは $80\sim 100$ の残存区画を与え、金をスパッタリングしたPC基板において試験されるとき、約70より大きい、好ましくは $75\sim 100$ の残存区画を与え、及び／又は石英基板において試

験されるとき、約90より大きい、好ましくは95～100の残存区画を与えるであろう。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、高温多湿条件及びアルミニウムをスパッタリングしたPC基板において測定されるとき、典型的には50より大きい、好ましくは75より大きい残存区画の接着性試験値を与える。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、アルミニウムをスパッタリングしたPC基板が、実施例において示されたアルミニウム腐食試験に従って、高温多湿条件にさらされるとき、約50%より小さい、好ましくは20%より小さい光透過度を与えなければならない。

それ故に、本発明の組成物は、プラスチック、金属、無機化合物等に対する高い接着性を要求する光ディスクのための接着剤としてとりわけ有用である。

実施例

本発明の次の実施例が説明の目的のために提出されるが、本発明を限定するものと解釈してはならない。

ウレタンアクリレート(A)の合成

合成実施例 1

23.0グラムのイソポロンジイソシアネート、69.0グラムのPNOC1000(クラレ株式会社により製造されたポリカーボネートジオールの商標)、及び0.02グラムの重合禁止剤としての2,6-ジ-*t*-ブチルメチルフェノールが、攪拌機を備えた反応器に供給された。水浴上で20℃以下に冷却された後、0.08グラムのジ-*n*-ブチルスズジラウレートが添加されて反応が開始された。該混合物は、20～35℃の温度に制御しながら、2時間反応された。次いで、8.0グラムの2-ヒドロキシエチルアクリレートの添加後、該混合物は、5時間40～60℃において攪拌され、その後、反応が停止されて、約3,000の数平均分子量を持つウレタンアクリレート(A-1)を得た。

合成実施例 2

合成実施例1と同じ実験が、PNOC1000に代えて69.0グラムのKurapol P1010(クラレ株式会社により製造されたポリエステルジオールの商標)を使用することを

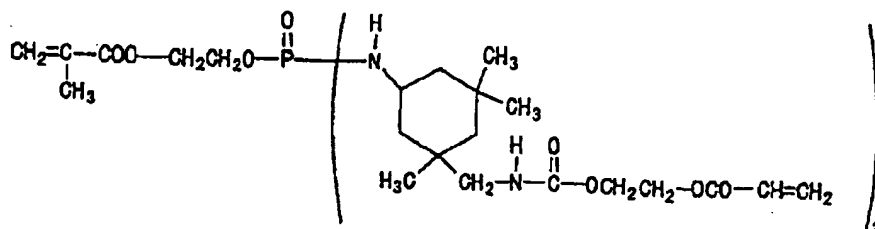
除いて実行され、3,000の数平均分子量を持つウレタンアクリレート(A-2)を得た。

メタクリロイルホスフェート(B)の合成

合成実施例 3

攪拌機を備えた反応器に、50.1グラムのイソホロンジイソシアネート、0.02グラムの重合禁止剤としての2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール及び0.08グラム

のジ-tert-ブチルスズジラウレートが添加された。次いで、26.2グラムの2-ヒドロキシエチルアクリレートが滴下添加され、そして該混合物は、水浴上で30℃以下に温度を制御しつつ、反応された。次に、23.7グラムのモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)酸性ホスフェート及び0.1グラムのトリエチルアミンが加えられ、そして該混合物は、40～60℃において攪拌しながら5時間反応された。反応が終了されて、次式



を持つ化合物を得た。

この化合物は、メタクリロイルホスフェート(B-1)と称され、そして実施例 2 において組成物を調製するための物質として供された。

実施例 1

(1)光硬化性樹脂組成物の調製

攪拌機を備えた容器が、30.0グラムのウレタンアクリレート(A-1)、29.9グラムのイソボルニルアクリレート、15.0グラムのフェノキシエチルアクリレート、20.0グラムのビスフェノールA ジエポキシアクリレート、2.0グラムのアクリロイルホスフェートとしてのトリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、3.0

グラムの光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び1.0グラムのシランカップリング剤としての3-メルカプトプロピルトリメチルシランにより充填された。該混合物は50~60℃で混合されて、本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は、25℃において600mPa.sであった。

(2)硬化された生成物の調製及び評価

次の試験が、上記(1)において調製された組成物を使用して実行された。

2.1 着性試験

上記(1)において調製された組成物が、ポリカーボネート(PC)板、アルミニウムをスパッタリングしたPC板、金をスパッタリングしたPC板、及び石英基板上にコートされ、50 μ mの厚みを持つフィルムを製造した。該組成物は、窒素雰囲気中において50mJ/cm²の線量において紫外光(光源：金属ハライドランプ)により照射されて、硬化された試験片を得た。JIS D 0202に従う碁盤目試験(cross-cut test)が、硬化された試験片を使用して実行され、ここで、剥ぎ取られずに板状に残った碁盤目の硬化されたフィルムの区画数が数えられた。その結果は表2に示されている。板状に最初に存在する区画の合計数は100であった。

2.2 高温多湿条件下における接着特性

アルミニウムをスパッタリングしたPC板を使用する上記の2.1におけると同一の方法で調製された硬化さ

れた試験片は、96時間、70℃及び95% RHにおいて恒温恒湿器中に置かれたままにされた。試験片上の水分は拭取られ、そして碁盤目試験が、上記2.1と同一の方法で実行された。その結果は表2に示されている。

2.3 アルミニウム腐食試験

アルミニウムをスパッタリングしたPC板を使用する上記の2.1と同一の方法で調製された硬化された試験片が、96時間、70℃及び95% RHにおいて恒温恒湿器中に置かれたままにされた。次いで、500nmにおける試験片の透過度が、日立製作所製分光光度計を使用して測定された。アルミニウム腐食性は、腐蝕によるアルミニウムの溶解により伴われる透過度の増加として評価された。その結果は表2に示されている。試験前の試験片の透過度は、アルミニウム層の存在のために0

%である。

2.4 水吸収

硬化されたフィルムの水吸収は、上記2.1と同一の方法で調製された硬化された試験片(基板:石英ガラス)を使用してJIS K7209に従って測定された。その結果は表2に示されている。

2.5 ガラス転移温度

硬化されたフィルムのガラス転移温度は、上記2.1と同一の方法で調製された硬化された試験片(基板:石英ガラス)を使用して強制共鳴振動型動的粘弾性測定装置 (compulsory resonance vibration type dynamic

viscoelasticity measuring instrument) (Orientech Co.,Ltd.製)を使用して測定された。ロstanジェント ($\tan \delta$) が10Hzの振動数において最大であるところの温度が測定された。その結果は表2に示されている。

2.6 透明性

組成物の一滴が、夫々1mmの厚みを持つスライドガラスの二つのシート間に置かれて、フィルムが作られた。硬化されるフィルムの厚みは、スペーサーを使用して1mmに調節された。該組成物は、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量で紫外光により照射されて、硬化された試験片を得た。硬化試験片の500nm又は600nmの波長による光の透過度は、上記の実験において使用したと同一の分光光度計を使用して測定された。その結果は表2に示されている。

実施例 2

本発明の組成物が、2.0グラムのメタクリロイルホスフェート(B-1)が、2.0グラムのトリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェートに代えて使用された以外は実施例1と同一の方法において調製された。得られた組成物の粘度は、600mPa・sであった。該組成物は、実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

実施例 3

攪拌機を備えた容器が、30.0グラムのウレタンアク

リレート(A-2)、29.0グラムのジシクロペンチルアクリレート、15.0グラムのフェノキシエチルアクリレート、20.0グラムの多官能性アクリレートとしてのヒドロキシピバル酸グリコールジアクリレート、2.0グラムのアクリロイルホスフェートとしてのトリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、3.0グラムの光重合開始剤としての2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、及び1.0グラムのシランカップリング剤としての3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランにより充填された。該混合物は50~60℃で混合されて、本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は700mPa.sであった。該組成物は、実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

実施例 4

本発明の組成物は、3.0グラムのジ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェートが、2.0グラムのトリス(アクリロイルオキシエチル)ホスフェートに代えて使用されたこと、及び3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの添加が省略されたことを除いて、実施例3と同一の方法で調製された。得られた組成物の粘度は700mPa.sであった。該組成物は、実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

実施例 5

ウレタンアクリレート(A-1)の量が15.0グラムに変えられ、かつ15.0グラムのウレタンアクリレート(A-2)が加えられたことを除いて、実施例1と同一の方法で調製された。得られた組成物の粘度は700mPa.sであった。該組成物は、実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

比較例 1

攪拌機を備えた容器が、34.0グラムのイソボルニルアクリレート、20.0グラムのフェノキシエチルアクリレート、40.0グラムのビスフェノールA ジエポキシアクリレート、2.0グラムのアクリロイル基含有ホスフェートとしてのトリサクリロイルオキシエチルホスフェート、3.0グラムの光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び1.0グラムのシランカップリング剤としての3-メルカプトプロピルトリメチルシランにより充填された。該混合物は5

0~60℃で混合されて、本発明の組成物を得た。該組成物の粘度は800mPa.sであった。該組成物は実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

比較例 2

本発明の組成物が、トリサクリロイルオキシエチルホスフェートの添加が省略され、かつビスフェノールAジエポキシアクリレートの量が、20.0グラムから22.0グラムに変えられたことを除いて実施例1と同一の方

法で調製された。得られた組成物の粘度は650mPa.sであった。該組成物は実施例1と同一の方法で評価された。その結果は表2に示されている。

表 1

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
成 分							
(A) ウレタン アクリレート (A-1)	30.0	30.0	-	-	15.0	-	30.0
ウレタン アクリレート (A-2)	-	-	30.0	30.0	15.0	-	-
(B) トリサクリロイルオキシエチル ホスフェート	2.0	-	2.0	-	2.0	2.0	-
ジ (2-アクリロイルオキシエチル) ホスフェート	-	-	-	3.0	-	-	-
メタクリロイル ホスフェート (B)	-	2.0	-	-	-	-	-
(C) ビスフェノール A ジエポキシ アクリレート	20.0	20.0	-	-	20.0	40.0	22.0
ヒドロキシビバル酸 グリコール ジアクリレート	-	-	20.0	20.0	-	-	-
(D) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル ケトン	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	3.0
2, 4, 6-トリメチルベンゾイル ジフェニルホスフィン オキシド	-	-	3.0	3.0	-	-	-
イソボルニル アクリレート	29.0	29.0	-	-	29.0	34.0	29.0
フェノキシエチル アクリレート	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	15.0
ジシクロペンテニル アクリレート	-	-	29.0	29.0	-	-	-
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0
3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	-	-	1.0	-	-	-	-

表 2

評価	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5		1	2
・ 接着性 (現存区間数)								
PC 基板	100	100	100	100	100		10	90
アルミニウムをスパッタリングされたPC基板	100	100	100	90	100		70	5
金をスパッタリングされたPC基板	100	100	80	75	100		70	5
石英基板	90	100	95	90	100		90	90
・ 高温多湿条件下における接着性 ⁽¹⁾	95	100	95	80	95		10	0
・ 高温多湿条件下におけるアルミニウム腐食 (%) ⁽²⁾	0	5	0	10	0		85	95
・ 水吸収 ⁽³⁾	1.7	2.0	1.9	2.3	1.8		1.2	1.8
・ ガラス転移温度 (°C) ⁽³⁾	55	55	60	65	60		120	50
・ 透明度 (%)								
500 nm	99	98	94	94	98		98	98
600 nm	100	99	98	98	98		99	98

表2の注

1) 基板: アルミニウムをスパッタリングしたPC基板

2) 基板: アルミニウムをスパッタリングしたPC基板

3) 基板: 石英基板

本発明の効果

本発明の光硬化性樹脂組成物は、紫外光、可視光及び電子線のような照射にさらされるとき、任意の慣用の樹脂組成物より速い硬化速度を示す。プラスチック基板、例えばポリカーボネート、金属、例えばアルミニウム又は金、無機化合物

、例えばガラスに対する高い接着性を示す。更に、硬化された生成物の接着性は、広範な温度において優れており、かつ高温多湿条件下においてさえ安定である。硬化された生成物が、慣用の生成物と同一レベルの水吸収を示すけれども、スパッタリングされた金属の得られた腐蝕量は、僅かか又は全くない。それ故、該樹脂組成物は、光ディスクの接着剤として、例えば、とりわけ、デジタル汎用ディスクのような接着型光ディスクを製造するための接着剤として有用である。ここで、プラスチック、金属、無機化合物等に対する高い接着性が要求される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/NL 98/00089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/027 G11B7/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F G11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 094 329 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY LTD.) 15 September 1982 see page 3, line 6 - line 13 see page 5, line 12 - line 35 see page 7: example 2 ---	1-10, 17, 20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9417 Derwent Publications Ltd., London, GB: Class A89, AN 94-141483 XP002065891 & JP 06 089 462 A (TOKYO THREE BOND CO LTD) cited in the application see abstract --- -/-	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 May 1998		Date of mailing of the international search report 10/06/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dupart, J.-M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NL 98/00089

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indicator, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 175 035 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 26 March 1986 see claims ---	1-18, 20
A	US 4 738 870 A (J.G. GREEN ET AL.) 19 April 1988 see column 10; example 2 -----	1-18, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/NL 98/00089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2094329 A	15-09-1982	JP 1196050 C	12-03-1984
		JP 57145392 A	08-09-1982
		JP 58024035 B	18-05-1983
		JP 57148392 A	13-09-1982
		DE 3207504 A	30-09-1982
		FR 2501388 A	10-09-1982
		US 4438190 A	20-03-1984
EP 0175035 A	26-03-1986	US 5069929 A	03-12-1991
US 4738870 A	19-04-1988	NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 俊彦
茨城県土浦市川口2-13-28-306
(72)発明者 宇加地 孝志
茨城県牛久市神谷5-22-9

Best Available Copy